

基調テーマ「ラジオリシス」

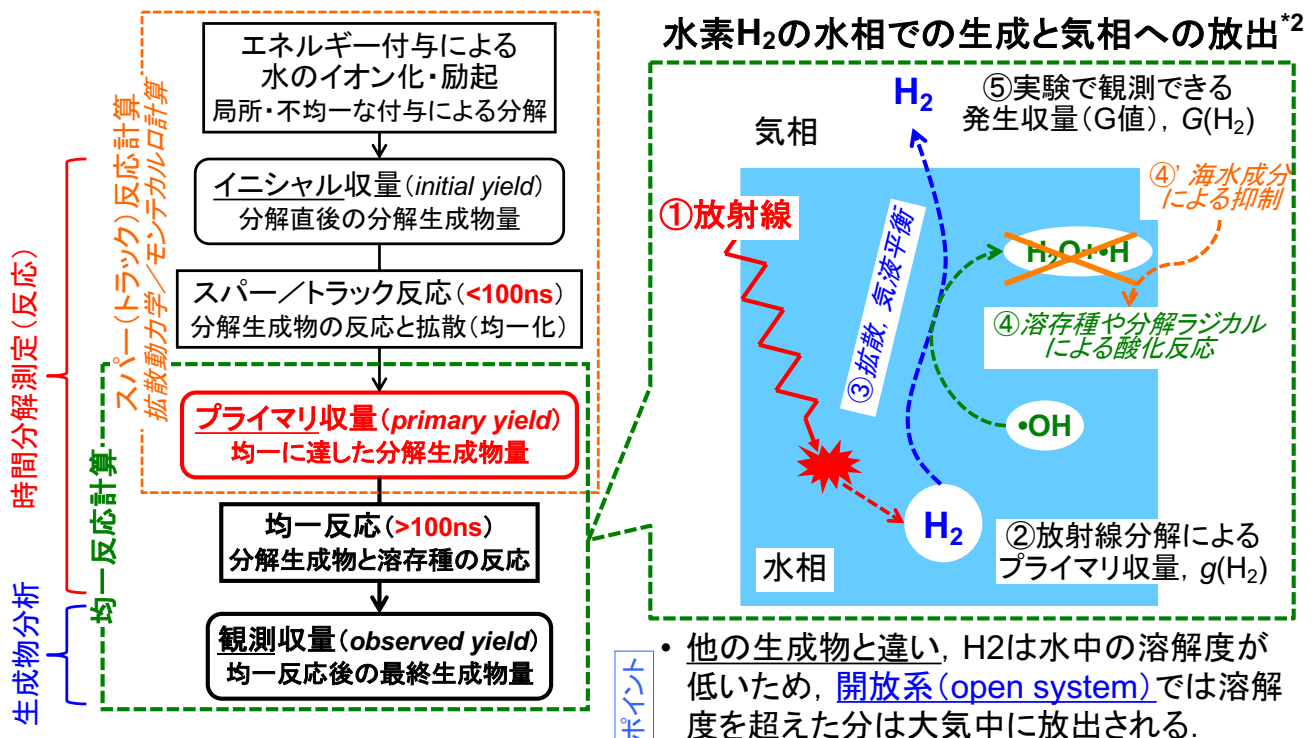
# ③ 1F事故対策・廃止措置での異なる反応系の水素発生に関する研究

日本原子力研究開発機構 (JAEA)  
 廃炉国際共同研究センター (CLADS)  
 燃料デブリ保管技術開発グループ (4/1~)  
永石 隆二

1. 汚染水: 低LET放射線による水素発生機構, 工学的条件
2. HICスラリー: 保持・放出, 多段階プロセス, 粘土系との比較
3. 燃料デブリ: 複合放射線 ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), 高LET放射線の外部放出
4. まとめと今後の課題 (展開, 注目点)

総合講演・報告2 「(4) 原子炉事故時の放射線分解による水素発生評価に向けた取組み」, 原子力学会2014年春の年会 (2014), 2/15

## 水素発生: 水の放射線分解過程へのアプローチ



水の放射線分解の時間プロファイル<sup>\*1</sup>

\*1 勝村・永石, 放射線化学のすすめ, 日本放射線化学会 (2006)他.

\*2 永石, 夏期/一般セミナー (軽水炉燃料, 材料, 水化学, 熱流動) 他.

\*3 永石ら, 原子力学会 2013 年春の年会 B10 (2013) 他.

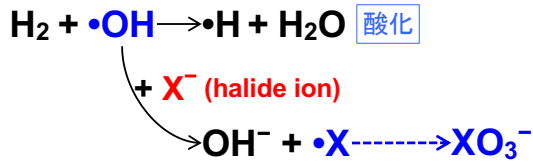
• 他の生成物と違い, H<sub>2</sub>は水中の溶解度が低いため, 開放系 (open system) では溶解度を越えた分は大気中に放出される.

↓  
 • 分解で生成した水中 (水相) と放出される大気中 (気相) の2相間に存在 (気液平衡等).

# 1. 汚染水: 分解生成物による水素分子酸化の抑制

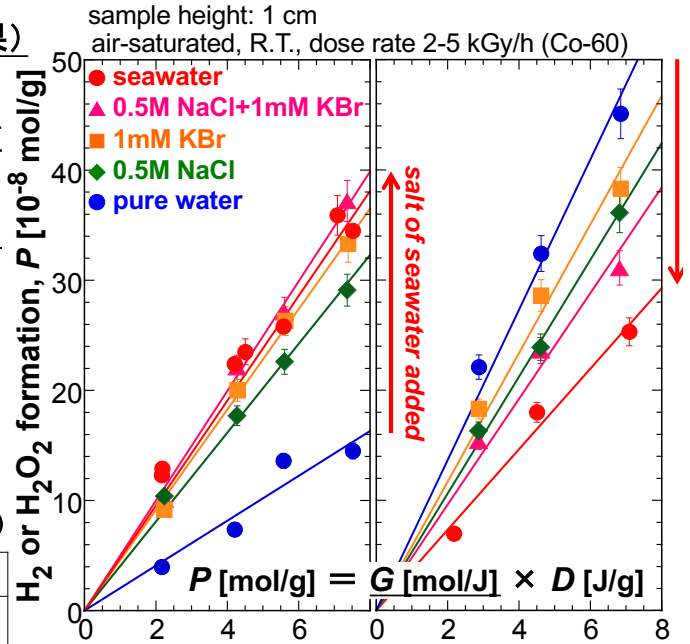
## 水素 (H<sub>2</sub>) 発生 の 塩濃度依存性 (塩効果)

- ★ 海水や塩水溶液で気相に放出された発生収量  $G(H_2)$  は純水よりも大きく, 水の分解直後のプライマリ収量  $g(H_2)$  と同等であった.
- ⇒ 水中の水酸化ラジカル (OH) による H<sub>2</sub> 酸化がハロゲン化物 (X: Cl, Br) で阻害.



## ラジカルと分子との反応への影響 (温度を除く)

効果	現象 (定性的)
溶質溶解	ラジカル捕捉による反応阻害
固体共存	分解生成物と固体表面との相互作用
液深	液面 (気相) に到達する時間・距離に依存した水中での反応
流動・高粘性	
線量率	異なる孤立スパーの生成物間の反応



(a) H<sub>2</sub> generation (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation in the presence of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

H<sub>2</sub>発生 (a) 及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成 (b) の吸収線量依存性 (純水, 海水を含む5種類の水溶液)<sup>\*1</sup>

\*1 "Consideration of radiolytic behavior in diluted & concentrated systems of seawater", NPC 2014, #10242, Hokkaido, 29 October 2014他.

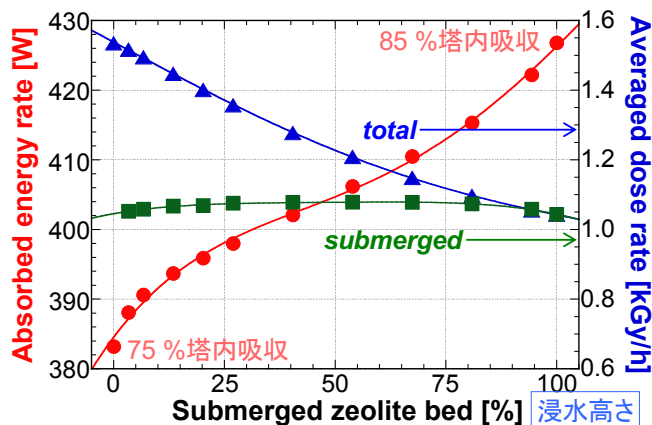
# 1-2. 廃吸着塔内での水素発生と浸水高さの関係

## Cs吸着塔内の評価条件 (H25報告<sup>\*1</sup>)

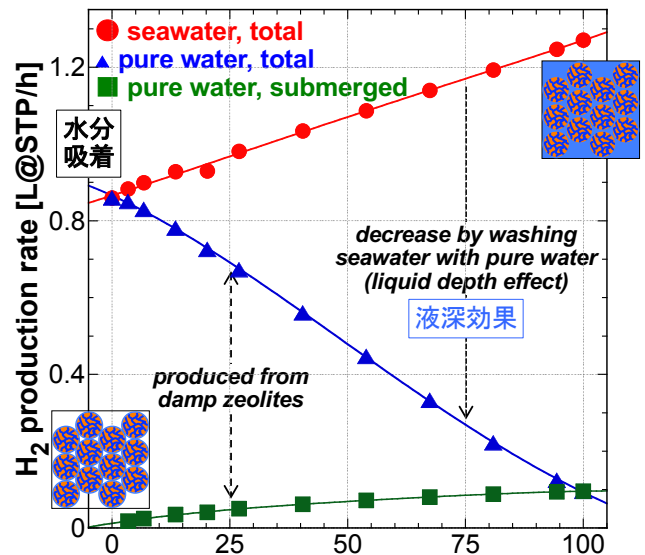
- 崩壊熱: 504 W (最高値).
- Cs核種組成: 2011-9-27時点の組成を仮定. (放射能比 A(Cs-134)/A(Cs-137) = 0.80)
- Cs吸着分布: 軸方向に一定に吸着を仮定.

$$P_v = \sum \rho_i \times G_i \times D_i$$

[mol/L] [kg/L] [mol/J] [J/kg]



エネルギー吸収率の浸水率 (水分量) 依存性

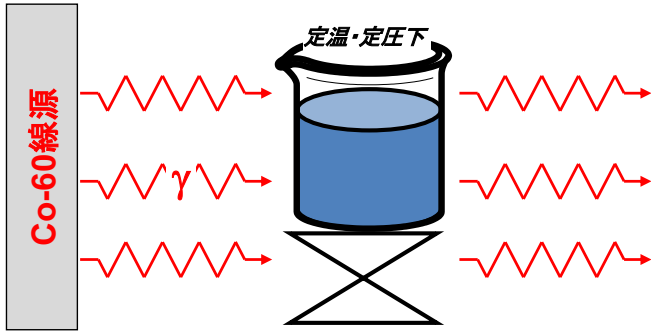


水素発生率の浸水率依存性

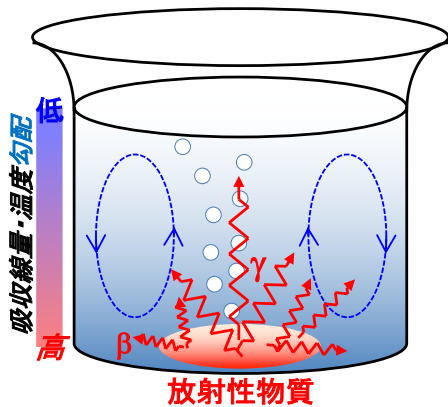
- エネルギー吸収率: 浸水率の増加に伴い, 塔内の吸収率 (76-85%) が増加し, 線量率が減少.
- 水素発生率: 浸水率の増加で, 海水では発生率が増加するが, 純水では液深効果により減少.

\*1 H25年度まとめ: I. Yamagishi et al., "Characterization and storage of radioactive zeolite waste", J. Nucl. Sci. Technol., 51, 1044 (2014).

# 1-3. 工学条件：基礎科学の理想系と現実系の違い



外部線源を用いた試料照射<sup>\*1-2</sup>の模式図



## 原子力施設での放射線照射場 (水素安全対策上)

- 内部線源：原子炉(平常／事故時)や使用済燃料プールのように、放射性物質が水中の特定の場所に設置されている。

- 不均一照射：放射線やそのエネルギーが、放射性物質近傍から不均一に与えられる。
- 液体流動：水中の温度差に伴う対流や沸騰(ポンプ等による循環／強制対流も含む)。

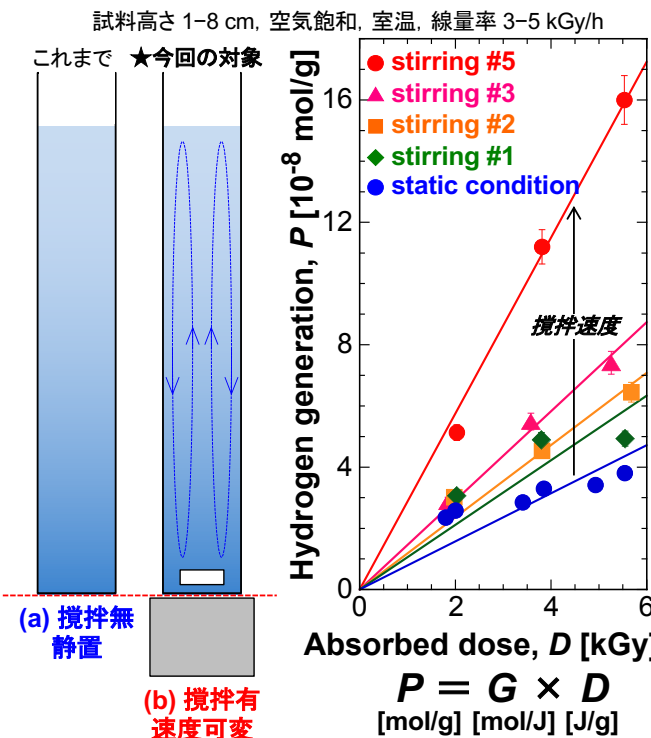
定温・定圧, 試料静置, 均一照射の条件下で行う実験の結果との違いはあるか?

- 液体流動の影響：試料を静置した場合と攪拌した場合の水素発生量の測定。
- 不均一照射の影響：鉛で試料の一部を覆った場合の水素発生量の測定。

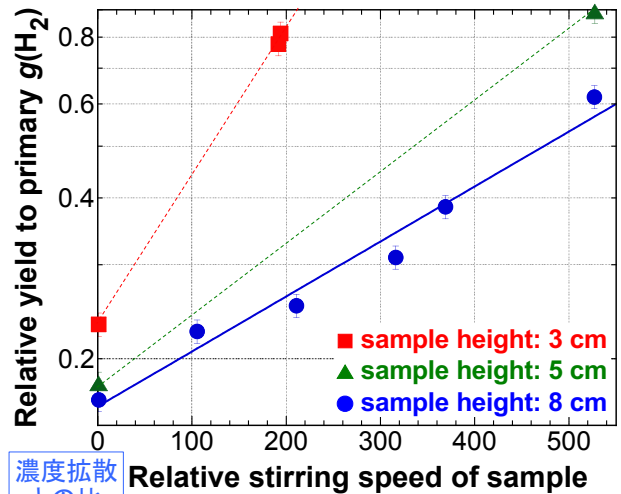
★放射性物質(内部線源)を水中に設置した場合

\*1 永石, 夏期一般セミナー(軽水炉燃料, 材料, 水化学, 熱流動).  
\*2 永石, 井上ら, 原子力学会 2014 年春の年会 G18 (2014) 他.

# 1-4. 水素発生量の液深効果と攪拌(強制対流)の影響



攪拌の影響を調べた試料[左]と水素発生量の吸収線量依存性(8cm)[右]



水素発生収量の攪拌速度依存性  
 $g(H_2) = 4.7 \times 10^{-8} \text{ mol/J}$  (低LET放射線の場合)

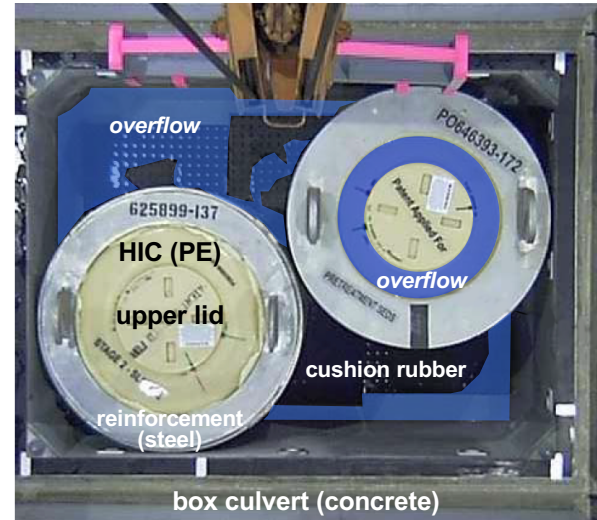
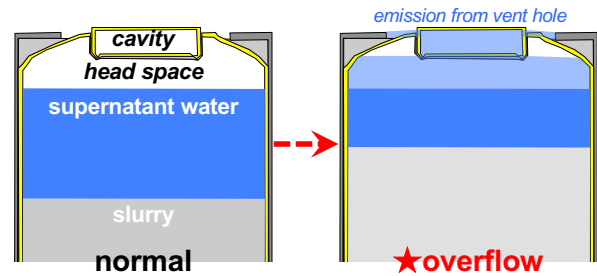
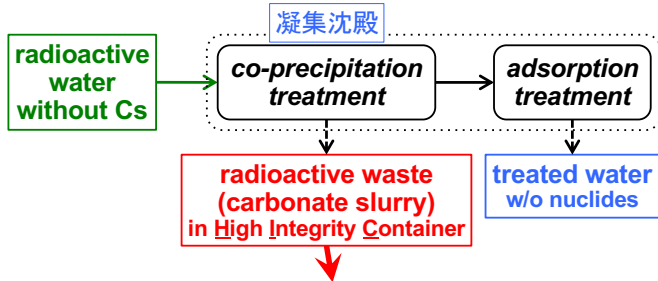
- 攪拌速度：アルカリ添加で均一化に要する時間を測定して、静置と攪拌の場合を相対的に比較。
- 攪拌の影響：攪拌速度の増加とともに、発生収量が増加し、プライマリ収量に近づく。その増加の程度は試料の高さが短い程、顕著。

## 2. HICスラリー: 高粘度流体による水素ガスの保持

High Integrity Container: 高性能容器

### Multi-nuclide removal equipment (Advanced Liquid Processing System)

- 62 nuclides excluding Cs and tritium are removed by using co-precipitation and adsorption treatments.



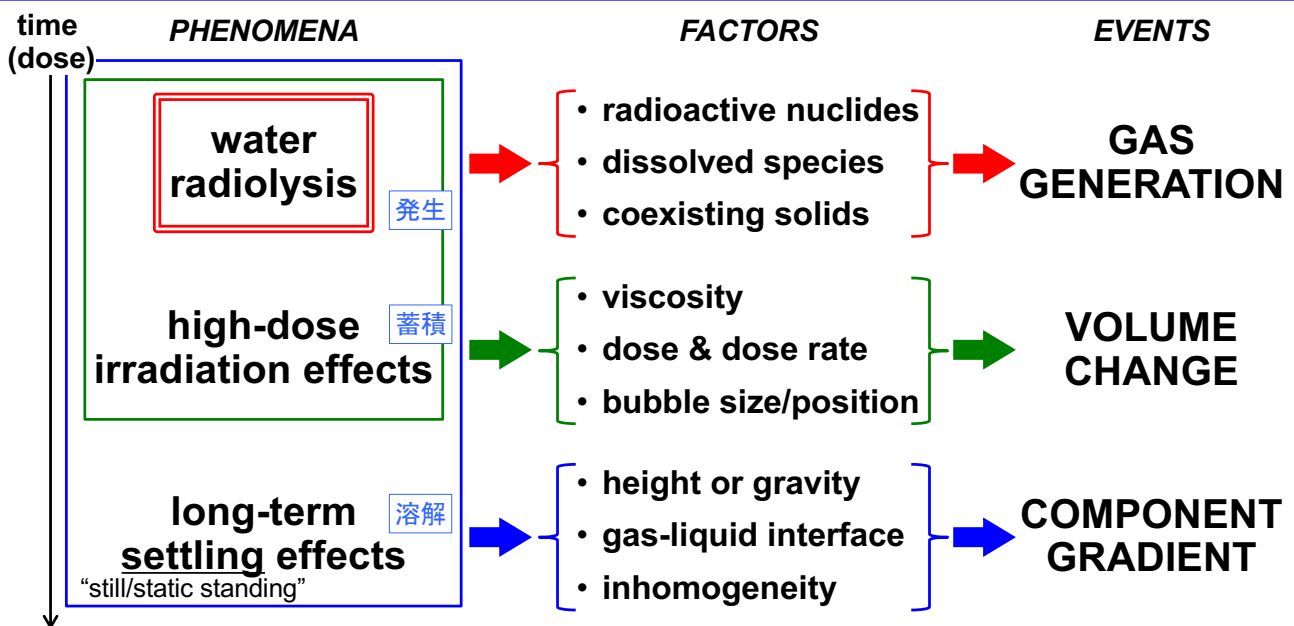
Box culvert (AJ5) just after overflow \*1

\*1 TEPCO, a press handout on HIC as one of Fukushima Daiichi NPS prompt reports (in Japanese), 6 April 2015.

### Overflow discovered in April 2015

- It occurred 150 days after the storage.  
⇒ accumulated dose close to 150 kGy
- Waste volume increase in HIC became larger than that of head space.  
⇒ >6 % increase from the original vol.

## 2-2. 放射線分解だけで記述できない多段階過程



反応体系への段階的な理解・特性把握

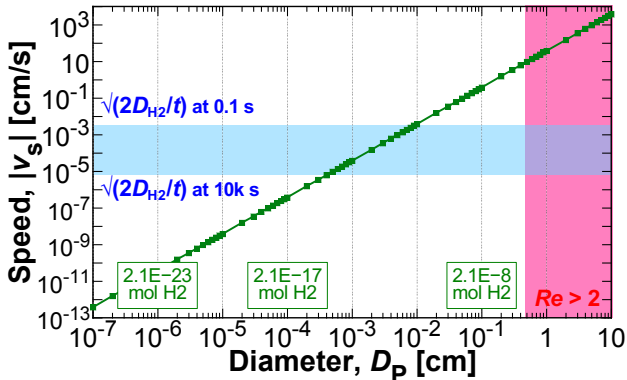
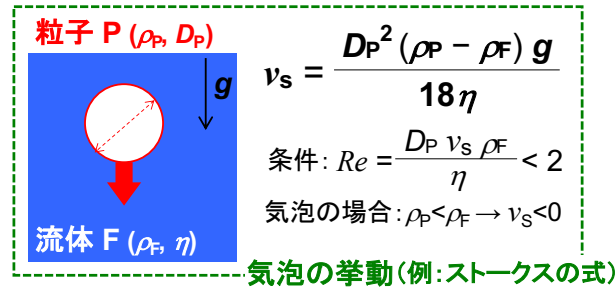
**A series of experiments in order of chemical evolution to the overflow**

- Measurement of gas products by water radiolysis in slurry.
- Observation of volume change of slurry after high-dose irradiation.
- Component and property analysis of slurry after long-term settling.

## 2-3. 液深効果とスラリーの水素ガス保持特性

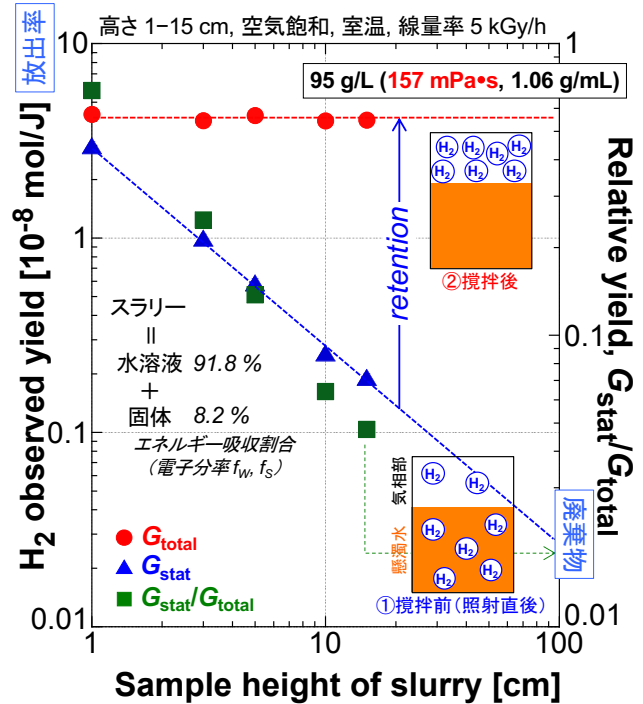
### スラリー中の気泡の形成と滞留

deeper:  $H_2(aq) \rightarrow H_2(g, \text{small}) \rightarrow H_2(g, \text{larger})$



(溶存種の拡散速度) > (0.1mm未満の気泡速度)

※収量の単位変換: 1  $\mu\text{mol}/\text{J} = 9.649$  分子/100eV



水素発生量の試料高さ依存性<sup>\*1-2</sup>[上]と  
気泡の上昇速度の粒径依存性[左]

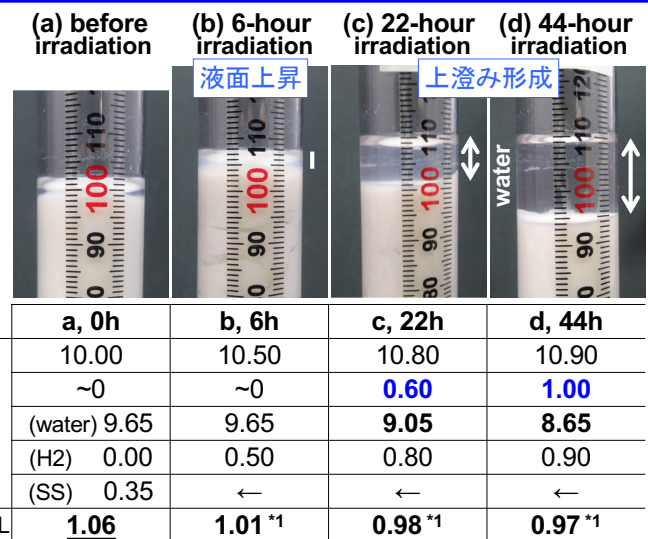
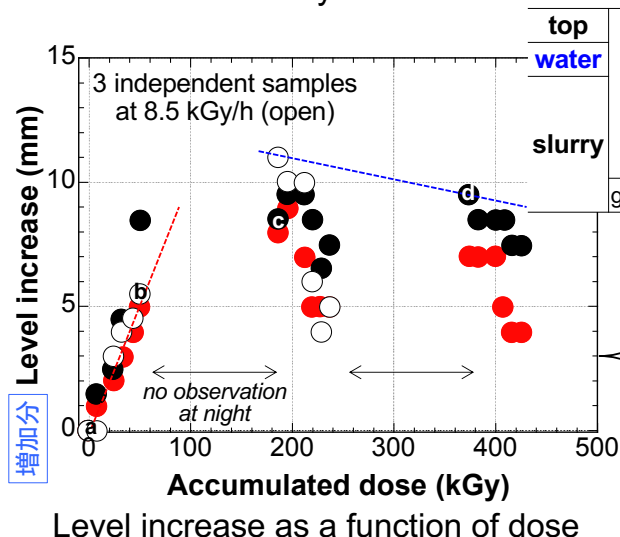
\*1 硝酸中の液深効果: 中吉ら, 原子力学会誌, 37, 1119 (1995).

\*2 永石, 井上ら, 原子力学会 2015年秋の大会 H01 (2015) 他.

## 2-4. 水素ガス保持量増大に伴うスラリーの容積増大

### High-dose irradiation effects

- Increase of the volume with increasing the retention amount of bubbles.  
⇒ decrease of apparent density
- Irreversible formation of supernatant water by the irradiation.  
⇒ increase of density without bubbles



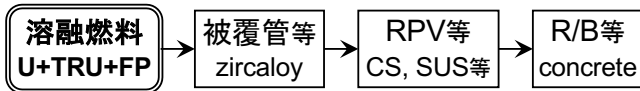
\*1 apparent density with H<sub>2</sub> bubbles

### Volume and composition changes

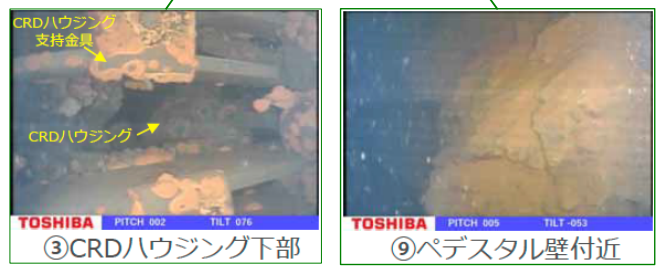
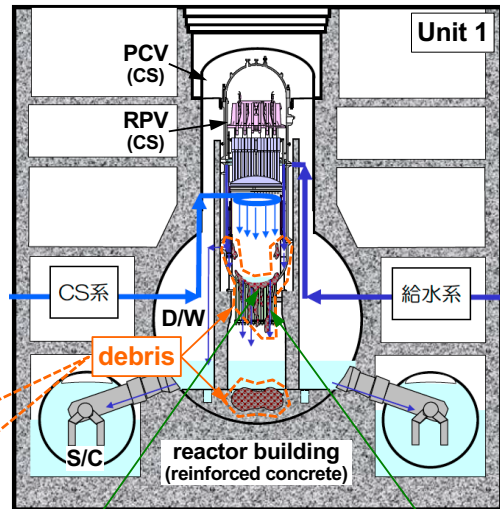
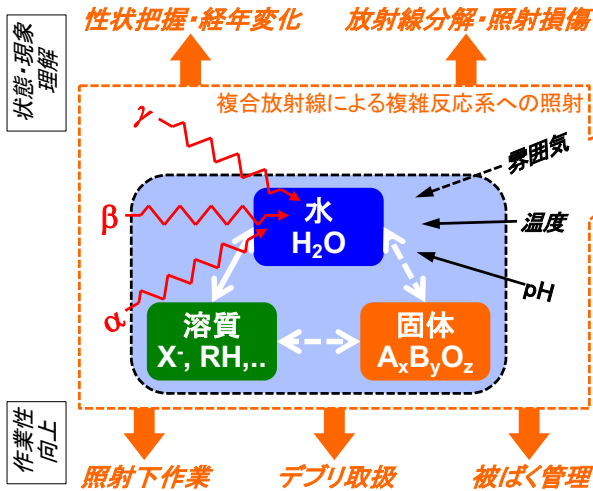
- Initial increase: bubble retention
- Maximum decrease: bubble emission and supernatant water formation
- Difficulty in data reproducibility  
⇒ inhomogeneous bubble formation

### 3. 燃料デブリ: 複合放射線(α,β,γ)による水の分解

(燃料)デブリを取り巻く環境とは?



◇ デブリに含まれる核分裂生成物(FP)からのβ線やγ線, アクチノイドからのα線が周囲を複合的に照射して, 物理・化学反応が進行.



炉心・PCVの状態推定\*1と内部調査\*2の取り組み

\*1 TEPCO: 「福島第一原子力発電所1~3号機の炉心・格納容器の状態の推定と未解明問題に関する検討 第2回進捗報告」(2014)他.  
\*2 TEPCO, IRID (廃炉・汚染水対策チーム): 「3号機PCV(格納容器)内部調査進捗~21日調査速報~」, 2017年7月27日(2017).

### 3-2. 崩壊熱と平均エネルギーの経時変化(α,β,γ)

線種毎の核種データのとりまとめ

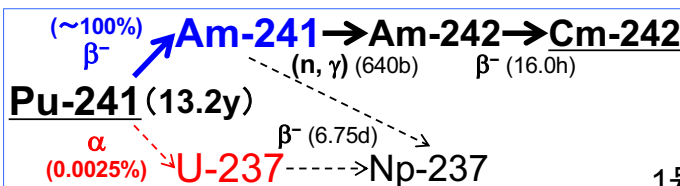
- 線源(核種)数: 事故時の2,627が時間とともに減少して, 100年後には400程度に達する.
- 崩壊熱: 事故後10年はβ線やγ線が支配的であり, それ以降はα線を無視できなくなる.

$$H_i(t) = \sum_j E_{ij} A_j(t) \text{ [W]}$$

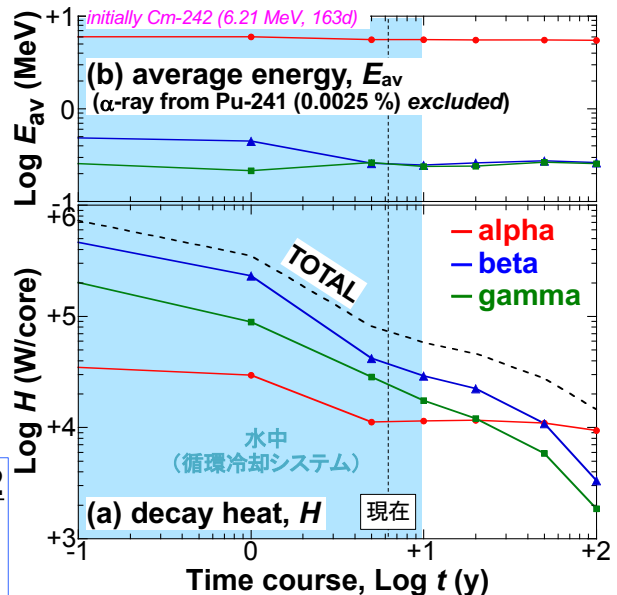
$$H(t) = \sum_i H_i(t)$$

線種毎の平均エネルギーの推移

- β線とγ線は0.2~0.3 MeV程度に落ち着くが, α線(Pu-241等からの成分を除く)は事故時の6.1 MeVから減少し5.5 MeV程度に落ち着く.  
⇒長半減期のアクチノイド(4~6 MeV)



source (#)	Time after accident (years)						
	0	1	5	10	20	50	100
total	2627	635	560	547	491	419	396
α	100(7)	86(1)	84(1)	80(1)	76(1)	75(1)	74(1)
β	1276	286	249	244	217	181	170
γ	1251	263	227	223	198	163	152



1号機の崩壊熱及び平均エネルギーの経時変化

### 3-4. 線質(LET)効果: 分子生成の抑制/促進

Radiation /LET (eV/nm)	Primary yield, g (molecules/100eV)						
	-H <sub>2</sub> O	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup>	•H	•OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	•HO <sub>2</sub>
γ-rays*1 / 0.23	4.15	2.70	0.60	2.72	0.45	0.70	0.008 ← experiments (normal)
<sup>3</sup> H β-rays*2 / 4.7	3.97	-	2.91	2.00	0.53	0.97	-
18 MeV H <sup>+</sup> / 12.3	3.46	1.48	0.62	1.78	0.68	0.84	-
12 MeV He <sup>2+</sup> / 108	2.84	0.54	0.27	0.54	1.11	1.08	0.07

\*1 same for 0.1-20 MeV electron. \*2 at average energy = 5.7 keV and pH = 1.

#### 高LET放射線(α線)の水の分解への寄与

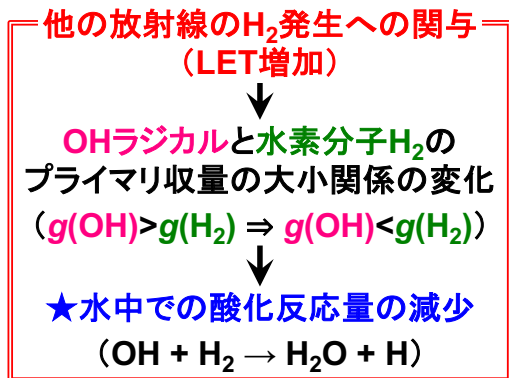
- 高LET放射線では, 低LET放射線の場合に記述した海水塩分(塩効果)や固体材料の影響はほとんどなく, それらの条件がなくても分子が生成しやすい.
- ⇒その他の影響も同様: 液深効果, 線量率効果

α線の影響範囲(飛程)は狭いため, デブリから発生する場合は, その近傍・内部の分解や損傷に寄与

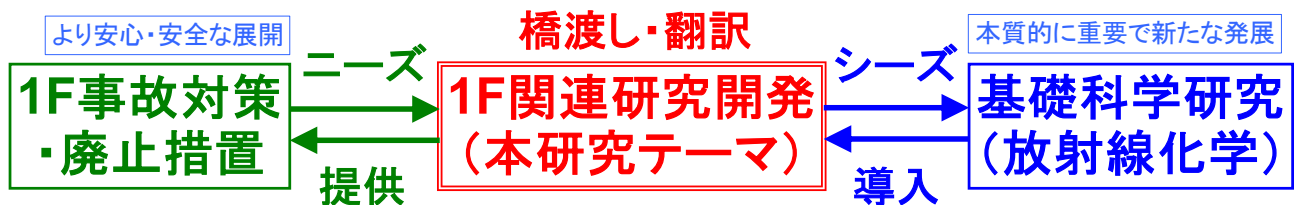
※収量の単位変換: 1 μmol/J = 9.649 分子/100eV

ラジカル生成物(radical)

分子生成物(molecular)



### 4. まとめと今後の課題(展開, 注目点)



- 1) 汚染水: 海水塩分の影響, 固体材料(多孔性吸着材)共存の影響, 工学的条件(対流, 線量率)の影響, 主に低LET放射線(βγ).
- 2) HICスラリー(高粘度流体): 炭酸塩スラリー系(pH14, 凝集沈殿), 粘土系(ベントナイト, カードハウス構造), 低LET放射線(β).
- 3) 燃料デブリ: 複合放射線の影響(αβγ, 経時変化), 低透過性・高LET放射線の外部への放出と線質(LET)効果.



現象論データ蓄積 → 基礎的な現象の解明

➤「外部資金」「国プロ」だけで済まない点:  
 安心・安全を目指した規制サイドへの対応.  
 ⇒今後, 基礎科学的な理解・予測がより重要

# 1-6 汚染水処理後の二次廃棄物等を安全に長期保管する —事故対策・廃止措置を随所に支える放射線分解研究の進展—

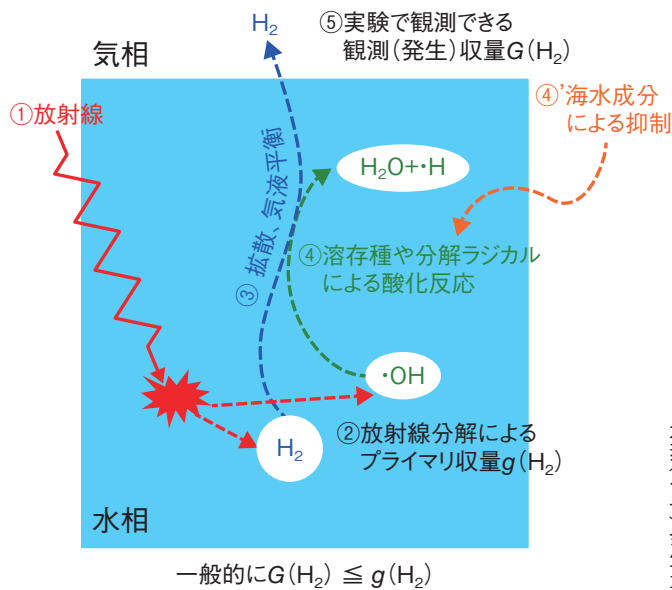


図1-14 放射線分解による水素(H<sub>2</sub>)生成と水中での反応(模式) 平常時の炉心の密閉条件ではH<sub>2</sub>は水中に溶存していますが、事故時には開放状態になってしまい、ほとんど大気中に放出されます。放射線①で生成したH<sub>2</sub>②は液面に移動する際③、同じく生成したラジカルに捕らえられます④が、海水の塩分はこの捕捉をブロックしてしまいます④'。

表1-1 1F 廃止措置で重要な H<sub>2</sub> 発生への影響因子

影響因子	影響因子による主な現象 (本研究)
海水塩分 (X <sup>-</sup> 、ハロゲン化物イオン)	塩化物・臭化物イオン X <sup>-</sup> による酸化性の・OH ラジカルの消費 (捕捉)
ゼオライト、固体酸化物	固体の表面と酸性性の生成物 (・OH を含む) との結合 (相互作用)
液深 (浸水高さ)、粘度	水中の反応から逃れる H <sub>2</sub> の液面への到達 (水中での滞在) 時間
液体流動	
吸収線量率	エネルギー吸収の異なる場所 (孤立スパー) で生成した H <sub>2</sub> と・OH との反応

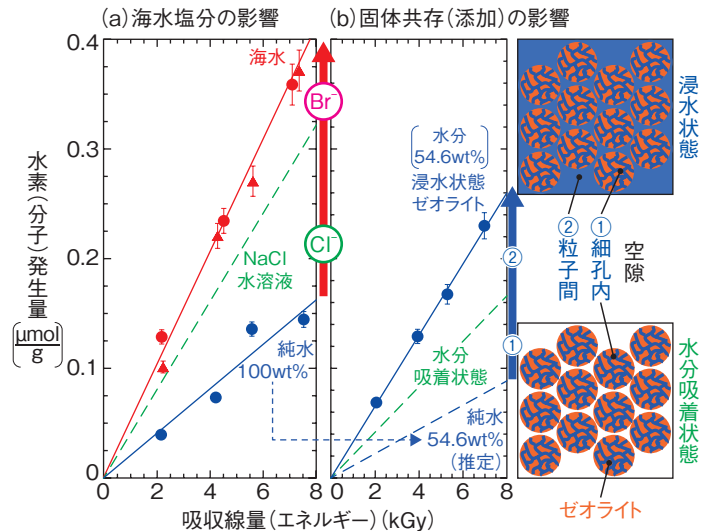


図1-15 H<sub>2</sub> 発生に及ぼす (a) 海水塩分の影響と (b) 固体共存 (添加) の影響 (試料高さ一定 (1 cm) 条件)

海水 (a) では塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>)、臭化物イオン (Br<sup>-</sup>) の順に影響して、純水に比べて H<sub>2</sub> 発生量が大きくなります。浸水したゼオライト (b) では水の入る場所の粒子内の細孔①、粒子間の隙間②の順に影響して、浸水時の水分だけでは説明できない H<sub>2</sub> 発生量の促進が確認されます。

東京電力福島第一原子力発電所 (1F) 事故直後から、私たちは汚染水処理や二次廃棄物などの保管方策を中心に、冷却水に含まれる海水の塩分を主要な影響因子としてセシウム吸着、水素 (H<sub>2</sub>) 発生、構造材の腐食、ガスや熱の流動といった一連の研究開発を進めて、そこで得た成果を適時、東京電力や関連メーカーに安全対策上必須の情報として提供してきました。また、中長期ロードマップに基づく 1F 廃止措置の中で生じた放射線関連などの諸問題に対してもその都度、それらの原因究明への要請に迅速に応じて協力してきました。

その中で、H<sub>2</sub> 発生は建屋損壊などの事故拡大の原因となった爆発と結びついて、廃棄物処理・処分を含む廃止措置 (放射性物質管理) において最も危惧すべき現象と考えられています。その発生源の中で、特に水の放射線分解は核分裂生成物や超ウラン元素の放射性物質からの放射線によって起こるため、数百度以上の高温を必要とせず、原子炉内だけでなく、放射性物質が存在する全ての場所で継続的に H<sub>2</sub> を発生させることができるため、今も廃止措置の各段階に応じた研究を進めています。

放射線による水の分解で H<sub>2</sub> が生成してから大気中に放出されるまでの現象 (図 1-14) は、水-金属反応などのほかの H<sub>2</sub> 発生源と違って、様々な過程を経て起こるため、H<sub>2</sub> 発生は多くの条件、因子の複合的な影響を受けます。このため、基礎研究で扱わない実際の材料や実機を再現した条件を基にして、1F で鍵となる H<sub>2</sub> 発生への影響を科学的に見いだしてきました (表 1-1)。

実験結果の代表例を図 1-15 に示します。事故時に投入された海水は純水と同様に原子炉を冷却しますが、海水での H<sub>2</sub> 発生は純水よりも大きくなります (図 1-15 (a))。これは塩辛さを生む塩分の塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) と臭化物イオン (Br<sup>-</sup>) が水中の H<sub>2</sub> 消費を抑えてしまうためです。また、浸水したゼオライト試料から発生する H<sub>2</sub> は、試料を占める水 (重量 %) からの H<sub>2</sub> だけでは説明できません (図 1-15 (b))。これは水の分解生成物とゼオライトの固体表面との相互作用のためで、この影響を考慮することは従来の施設安全評価の向上につながります。

本研究では、材料の腐食を及ぼす過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) やその分解で生じる酸素 (O<sub>2</sub>) についても調べています。

●参考文献

永石隆二, シビアアクシデント後対策のための水の放射線分解研究の展開, Radioisotopes, vol.66, no.11, 2017, p.601-610.



# 1-20 汚染水処理後のセシウム吸着材を安全に保管する —小規模実験から吸着塔内の水素発生量を評価する技術—

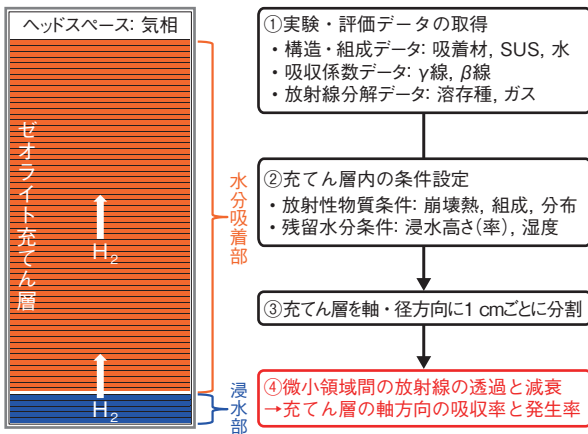


表 1-2 東京電力福島第一原子力発電所（1F）と米国スリーマイル島原子力発電所 2 号機（TMI-2）での汚染水処理

	1F	TMI-2
汚染水処理装置	セシウム吸着装置 第二セシウム吸着装置	水没式脱塩システム (Submerged Demineralizer System)
処理開始時期	事故から約 3 ヶ月後	事故から約 2 年後
汚染水への海水成分の混入	有	無
ゼオライト吸着材	1 種類単独 (Cs 用)	2 種類混合 (Cs 用と Sr 用)
処理量 (崩壊熱)	最大 504 W / 1 基	300 W 未満 / 1 基

東京電力福島第一原子力発電所（1F）事故の汚染水処理では、セシウム吸着装置（KURION）及び第二セシウム吸着装置（SARRY）で使用済みの吸着塔の長期保管を達成するため、これまでに吸着塔内で起こる放射線エネルギーの吸収やそれに続く残留水の放射線分解による水素発生の評価を、パイアルサイズのサンプルを用いた小規模な実験を基に行ってきました（図 1-45）。ここで、「小さなサンプルで得た実験データで、吸着塔のような大きなサイズでの現象を正しく評価できるのか？」という疑問が生じます。

そこで、1F 事故と同様な事例の米国スリーマイル島原子力発電所 2 号機（TMI-2）事故時の汚染水処理に適用して、小規模実験データを基にした評価方法の検証を試みました。TMI-2 事故時での 1F 事故時との主な違い（表 1-2）は、事故から約 2 年後に汚染水処理を開始したこと、汚染水に海水成分が混入しなかったこと、吸着材としてセシウム (Cs) 用とストロンチウム (Sr) 用の 2 種類のゼオライトを混合して使ったことです。

実験では、評価に必要なデータを取得する中でいくつかの重要な事実を明らかにしました。例えば、水素発生

図 1-45 使用済み吸着塔内の残留水分状況（模式）と評価手順  
処理後に吸着塔内の水洗や脱水を行います。ゼオライト充てん層には水分が一部残留します。このため、ゼオライトに水分子が吸着した部分と、ゼオライトが浸水した部分に充てん層を分けることができます。評価は①～④の手順で行いました。

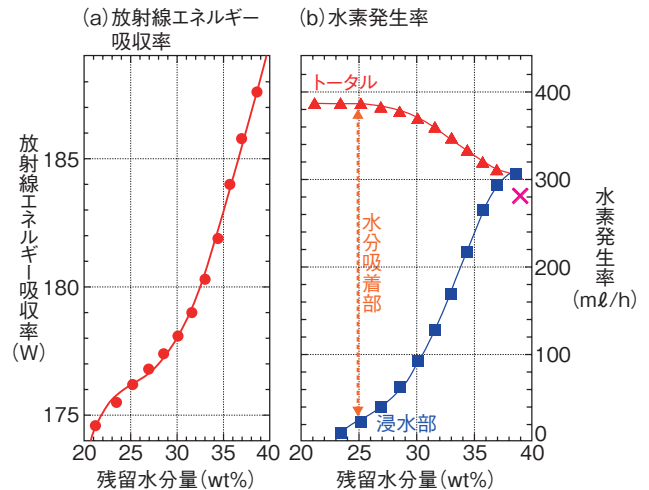


図 1-46 吸着塔内の (a) 放射線エネルギー吸収率と (b) 水素発生率の評価例

崩壊熱 225 W、室温の条件で、湿度 100% の浸水部がない状態から完全に浸水した状態まで残留水分量を変えて評価した結果です。

に関する実験では、水だけのサンプルに比べて水とゼオライトが共存するサンプルでは水素が発生しやすいこと、ゼオライトへの水分吸着に関する実験では、水分子と強く結合する吸着表面がナノサイズの細孔中に多く存在することなど長期保管にとっても、重要な知見を得ました。

評価結果の一例を図 1-46 に示します。放射線エネルギー吸収率は吸着塔内の水分量とともに上昇して、ゼオライト充てん層が完全に浸水した条件では、吸着した放射性物質の崩壊熱 (W) の 84% に達していることが分かりました（図 1-46 (a)）。この吸収率を基に評価した水素発生率では、浸水部からの発生率が水分量とともに増加するのに対して、充てん層全てからの発生率は減少していますが、これが吸着塔のサイズの影響を表しています（図 1-46 (b)）。TMI-2 事故時には吸着塔内で発生したガスを直接測定していましたが、処理直後の完全に浸水した条件での測定値（図 1-46 の ×）が今回の評価値と良く一致していることが確かめられました。

現在、さらに高精度な評価を実現するため、長期保管時の温度分布を考慮した評価、放射線分解挙動の詳細な解明等の研究開発を進めています。

●参考文献

Nagaishi, R. et al., Reevaluation of Hydrogen Generation by Water Radiolysis in SDS Vessels at TMI-2 Accident, Proceedings of 2014 Nuclear Plant Chemistry Conference (NPC 2014), Sapporo, Japan, 2014, paper 10224, 9p., in USB Flash Drive.